

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 64.75.Lm, 73.50.Jt, 73.50.Lw, 73.61.At, 75.47.Np, 81.07.Bc, 81.65.Mq

Влияние атмосферного кислорода на состав и кинетические свойства тонких плёнок висмута

М. В. Добротворская, Д. С. Орлова*, Е. И. Рогачева*, А. Г. Федоров

*НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины,
просп. Науки, 60,
61001 Харьков, Украина*
**Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Кирпичёва, 21,
61002 Харьков, Украина*

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерения электрических и гальваномангнитных свойств исследовано влияние атмосферного кислорода на состав и свойства плёнок висмута толщиной $d = 10\text{--}200$ нм. Свойства двух серий свежеприготовленных плёнок (с защитным покрытием EuS и без защитного покрытия) сравнивались с характеристиками этих плёнок после длительного (в течение 9 лет) пребывания на воздухе при комнатной температуре. Установлено, что в плёнках Bi без покрытия имеет место неравномерное по глубине окисление с образованием оксида висмута Bi_2O_3 . При этом значения коэффициента Холла R_H и магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$, а также их температурные зависимости практически не изменяются после пребывания в воздушной атмосфере, а электропроводность σ снижается и тем значительно, чем тоньше плёнка. С другой стороны, после длительного пребывания на воздухе в плёнках, покрытых сульфидом европия, Bi присутствует только в металлическом состоянии, а σ , R_H и $\Delta\rho/\rho$ остаются практически неизменными. Из полу-

Corresponding author: Daria Sergiyivna Orlova
E-mail: daria85orlova@gmail.com

*SSI 'Institute for Single Crystals', N.A.S. of Ukraine,
60 Nauky Ave., 61001 Kharkiv, Ukraine*
**National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
21 Kyrpychov Str., 61002 Kharkiv, Ukraine*

Please cite this article as: M. V. Dobrotvorska, D. S. Orlova, O. I. Rogachova, and O. G. Fedorov, Influence of Atmospheric Oxygen on Composition and Kinetic Properties of Thin Films of Bismuth, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 10: 1307–1319 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.10.1307.

ченних результатів следует, что при наличии защитного покрытия даже очень длительное пребывание на воздухе при комнатной температуре не приводит к изменению химического состава и кинетических свойств плёнок висмута.

Ключевые слова: плёнки висмута, оксид висмута, окисление, электропроводность, коэффициент Холла, магнетосопротивление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та міряння електричних і гальваномagnetних властивостей було досліджено вплив атмосферного кисню на склад і властивості плівок бісмуту товщиною $d = 10\text{--}200$ нм. Властивості двох серій свіжоприготовлених плівок (із захисним покриттям EuS і без захисного покриття) порівнювалися з характеристиками цих плівок після тривалого (протягом 9 років) перебування на повітрі за кімнатної температури. Встановлено, що в плівках Bi без покриття спостерігається нерівномірне за глибиною окиснення з утворенням оксиду бісмуту Bi_2O_3 . При цьому значення Голлового коефіцієнта R_H і магнетосопротиву $\Delta\rho/\rho$, а також їх температурні залежності практично не змінюються після перебування в повітряній атмосфері, а електропровідність σ знижується і тим значніше, чим тонша плівка. З іншого боку, після тривалого перебування на повітрі в плівках, вкритих сульфідом європію, Bi присутній тільки в металічному стані, а σ , R_H та $\Delta\rho/\rho$ залишаються практично незмінними. Згідно з одержаними результатами, можна стверджувати, що при наявності захисного покриття навіть дуже тривале перебування на повітрі за кімнатної температури не приводить до зміни хімічного складу та кінетичних властивостей плівок бісмуту.

Ключові слова: плівки бісмуту, оксид бісмуту, окиснення, електропровідність, Голлів коефіцієнт, магнетосопротив, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

The effect of air oxidation on the composition and properties of bismuth films with thicknesses $d = 10\text{--}200$ nm is studied by using X-ray photoelectron spectroscopy and measuring electrical and galvanomagnetic properties of the films. The properties of two sets of freshly prepared films (with a protective EuS layer and without it) are compared with the properties of the same films after long-term air storage (during 9 years) at room temperature. As determined, a non-uniform in depth oxidation with the Bi_2O_3 formation takes place in the Bi films without protective covering. At the same time, the values of the Hall coefficient R_H and magnetoresistance $\Delta\rho/\rho$ as well as their temperature dependences are not practically changed after air storage, whereas electrical conductivity σ is decreased. For the thinner films, the more significant decrease in σ is observed. On the other hand, after long-term air storage, in the films covered by europium sulphide, Bi is presented only in the metallic state, and σ , R_H and $\Delta\rho/\rho$ remain practically changeless. As follows from the obtained results, in the case of presence of the protective covering, even long-term air storage at room temperature does not lead to a change either in the chemical composition or in the kinetic properties of bismuth films.

Key words: bismuth films, bismuth oxide, oxidation, electrical conductivity,

Hall coefficient, magnetoresistance, X-ray photoelectron spectroscopy.

(Получено 12 сентября 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своей уникальной зонной структуре и необычным электронным свойствам (малая эффективная масса, большая длина свободного пробега, очень высокие подвижности носителей заряда и т.д.) полуметалл висмут уже многие десятилетия привлекает самое пристальное внимание как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения возможности разнообразных практических применений, в том числе в термоэлектричестве. Достаточно сказать, что твёрдые растворы Bi–Sb относятся к числу лучших низкотемпературных термоэлектрических и термомагнитных материалов [1, 2]. С каждым годом всё усиливается интерес к исследованию низкоразмерных наноструктур на основе Bi (тонких плёнок, нитей, квантовых точек, гетероструктур). Именно в плёнках Bi впервые был обнаружен осциллирующий характер зависимостей кинетических характеристик от толщины тонкой плёнки в результате размерного квантования энергетического спектра. Благодаря интенсивному развитию нанотехнологий наноструктуры на основе Bi уже находят широкое применение в самых различных областях науки и техники.

При переходе от массивных образцов к наноструктурам резко возрастает роль поверхности в формировании кинетических свойств [3]. К числу факторов, которые могут изменить состояние поверхности плёнки, относится взаимодействие плёнки с окружающей средой и прежде всего с кислородом воздуха.

В ряде работ [4–13] было показано, что даже при комнатной температуре на поверхности Bi образуется слой оксида висмута Bi_2O_3 , толщина которого увеличивается по мере увеличения длительности пребывания образцов на воздухе [4–6, 8]. Толщина окислённого слоя на поверхности свежеприготовленных наноструктур Bi после извлечения их из вакуумной камеры на воздух оценивалась различными авторами как 0,5–2 нм [4, 6, 9, 10, 12]. Было показано, что при повышении температуры процесс окисления плёнок Bi интенсифицируется, позволяя получить плёнки оксида висмута [14–18]. Высказывались предположения о наличии совместного зернограничного и поверхностного механизмов окисления плёнок висмута [4, 6, 8], причём, согласно авторам работы [8] вначале окисление происходит по границам кристаллитов, а дальнейшее пребывание на воздухе приводит к более равномерному окислению Bi по поверхности плёнки. В работах [4, 6] было установлено, что пребывание на воздухе приводит к росту электросопротивления плёнок Bi.

Образующийся оксид висмута является широкозонным полупроводником, поэтому его образование на границах зёрен и на поверхности плёнки повышает электросопротивление материала.

В работах [19–24], посвящённых изучению кинетических свойств плёнок Bi, в качестве защитного слоя, предотвращающего окисление висмута, авторы использовали такие широкозонные полупроводники как CdTe [19] и EuS [20–24]. Но исследований состава плёнок, подтверждающих отсутствие оксида висмута в плёнках Bi с покрытием, насколько нам известно, не проводилось. Кроме того, не изучались состав и электрофизические свойства плёнок Bi с защитным покрытием после очень длительного пребывания на воздухе, что представляет безусловный практический интерес.

Целью настоящей работы является исследование влияния атмосферного кислорода на состав и электрофизические свойства плёнок Bi различной толщины без защитного покрытия и с покрытием EuS после нахождения их на воздухе в течение 9 лет при комнатной температуре.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Плёнки Bi толщиной $d = 10\text{--}200$ нм получали методом термического испарения кристаллов Bi чистотой 99,999% в вакууме $10^{-5}\text{--}10^{-6}$ Па с последующей конденсацией на подложки из слюды, находящиеся при температуре $T_s = 380 \pm 5$ К. Скорость конденсации составляла 0,1–0,3 нм/с. Выращивались две серии плёнок: 1) без защитного покрытия и 2) с защитным покрытием в виде слоя сульфида европия толщиной $\cong 20$ нм, который сразу после получения плёнки Bi в вакууме наносился на поверхность плёнок методом электронно-лучевого испарения. Ранее в работах [20, 21] было показано, что полученные по описанной методике плёнки Bi растут по островковому механизму в эпитаксиальной ориентации $(001)\text{Bi} \parallel (001)$ слюды и представляют собой мозаичные монокристаллы, тригональная ось которых перпендикулярна плоскости подложки.

Толщина плёнок висмута контролировалась с помощью предварительно откалиброванного кварцевого резонатора, расположенного рядом с подложкой. Калибровку резонатора для плёнок толщиной $d < 100$ нм проводили по данным анализа дифрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния, а для более толстых плёнок ($d > 100$ нм) — с помощью интерферометра МИИ-4. Дифракционные кривые были получены на дифрактометре ДРОН-2.0 с графитовым монохроматором на первичном пучке. Определение толщины осуществлялось путём сопоставления экспериментальных и расчётных дифрактограмм малоуглового рентгеновского рассеяния. Численное моделирование проводилось с использованием уравнения Френкеля [25, 26]. Для подгонки расчётной кривой под эксперименталь-

ную варьировалась толщина слоя. Точность определения d рентгенографическим методом была не ниже $\cong 1,0$ нм. На рисунке 1 в качестве примера представлены расчётные и экспериментальные дифрактограммы малоуглового рассеяния плёнок Вi различной толщины. Точность определения d с помощью интерферометра была не ниже $\cong 10\%$. На основе всей совокупности результатов измерения d двумя методами были построены градуировочные графики зависимости d полученных образцов от изменения частоты Δf кварцевого резонатора при осаждении плёнки.

Послойный анализ состава плёнок Вi проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XPS-800 Kratos с использованием возбуждающего MgK_{α} -излучения ($h\nu = 1253,6$ эВ) и последовательного распыления поверхности образца бомбардировкой ионами Ar^{+} . Состав поверхности образцов определялся по отношению площадей линий $C1s$, $O1s$, $Bi4f$, $Eu4d$, $S2p$ остовных оболочек с учётом коэффициентов чувствительности. Толщина анализируемого слоя составляла $\cong 5$ нм.

Измерение электропроводности σ , коэффициента Холла R_H и магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$ проводили в интервале температур от 80 до 300 К методом постоянного магнитного поля и постоянного тока. В качестве контактов использовалась серебряная паста. Погрешность измерений σ , R_H и $\Delta\rho/\rho$ не превышала $\pm 5\%$.

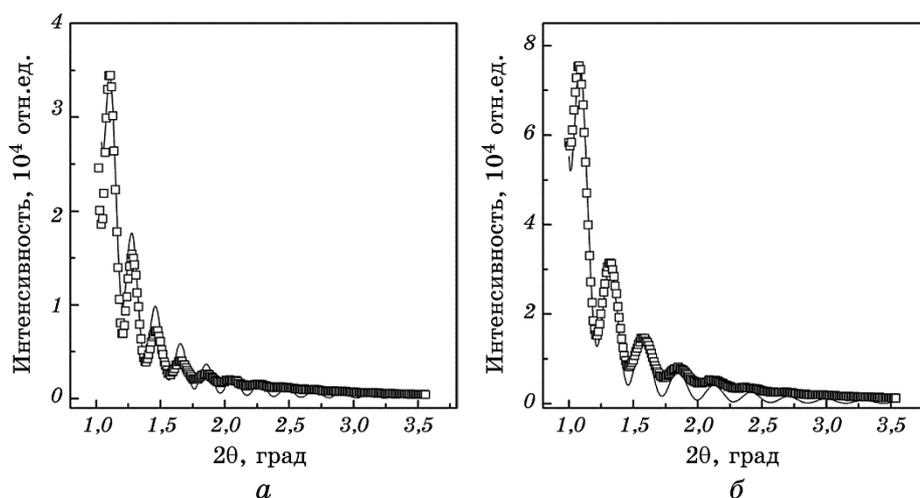


Рис. 1. Расчётные (сплошные кривые) и экспериментальные (точки) дифрактограммы малоуглового рассеяния плёнок Вi различной толщины d : 38 нм (а), 24 нм (б).

Fig. 1. The calculated (solid curves) and experimental (points) small-angle X-ray diffraction profiles of Bi films of the various thicknesses d : 38 nm (a), 24 nm (b).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Послойный анализ методом РФЭС состава плёнок Vi различной толщины, выращенных без защитного покрытия, показал, что на поверхности плёнок образуется слой, содержащий оксид висмута Vi_2O_3 . По мере увеличения глубины травления относительное содержание Vi^{3+} в анализируемом слое монотонно уменьшалось. Рисунок 2 иллюстрирует изменение вида рентгеновских фотоэлектронных спектров плёнок Vi различной толщины по мере увеличения глубины травления h .

На рисунке 3 представлена зависимость величины содержания трёхвалентного висмута Vi^{3+} относительно общего содержания Vi в образце от глубины травления h . Можно видеть, что при фиксированном значении h с увеличением толщины плёнки относительное содержание Vi_2O_3 уменьшается. Так, хотя в анализируемом приповерхностном слое толщиной 5 нм без травления относительное содержание Vi_2O_3 для плёнок всех толщин приблизительно одинаково и составляет $\cong 85\%$, однако при травлении плёнок на одинаковую глубину, например, при $h \cong 20$ нм содержание Vi_2O_3 в тонкой плёнке толщиной $d = 24$ нм в 3–4 раза больше, чем в плёнке с $d = 200$ нм. В более тонких плёнках ($d = 24$ нм и $d = 38$ нм) оксид висмута присутствует по всей толщине плёнки; в плёнке толщиной $d = 38$ нм концентрация Vi_2O_3 в самых глубоких слоях $h \cong 35$ нм составляет 26%, а для ещё более тонкой плёнки $d = 24$ нм при $h \cong 20$ нм содержание Vi_2O_3 составляет 40%. С другой стороны, в плёнке с толщиной $d = 200$ нм при увеличении h содержание Vi_2O_3 уменьшается до определённой величины ($\cong 7\%$) при глубине травления $h \cong 30$ нм, после чего при дальнейшем травлении остаётся практически постоянным.

Исследование методом РФЭС тонких плёнок Vi с защитным покрытием EuS , выдержанных 9 лет на воздухе при комнатной температуре, показало, что оксид висмута в плёнках не обнаруживается и Vi присутствует только в металлическом состоянии.

На рисунке 4 в качестве примера представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Eu}4d$ -, $\text{Vi}4f_{7/2,5/2}$ -, $\text{S}2p$ -оболочек для плёнки толщиной $d = 120$ нм с защитным покрытием EuS толщиной $\cong 20$ нм после пребывания плёнки на воздухе в течение 9 лет при комнатной температуре. Спектры получены от исходной поверхности плёнки и после распыления слоя $h = 16$ нм. Можно видеть, что спектр, снятый с поверхности плёнки, покрытой слоем сульфида европия, содержит линии $\text{Eu}4d$ и $\text{S}2p$ остовных оболочек, а после распыления слоя $h = 16$ нм появляются линии $\text{Vi}4f_{7/2,5/2}$ остовных оболочек с энергией связи, соответствующей Vi в металлическом состоянии. Линии трёхвалентного Vi^{3+} отсутствуют. После травления линия $\text{Vi}4f_{5/2}$ перекрывается с линией $\text{S}2p$.

Таким образом, согласно результатам РФЭС, слой EuS защищает плёнку Bi от окисления, сохраняя её состав.

Значения σ , R_H и $\Delta\rho/\rho$ тонкоплёночных образцов с защитным покрытием и без покрытия при комнатной температуре и их температурные зависимости были измерены сразу после извлечения плёнок из вакуумной камеры на воздух, а также после хранения их в течение 9 лет в атмосферных условиях при комнатной температуре. Ре-

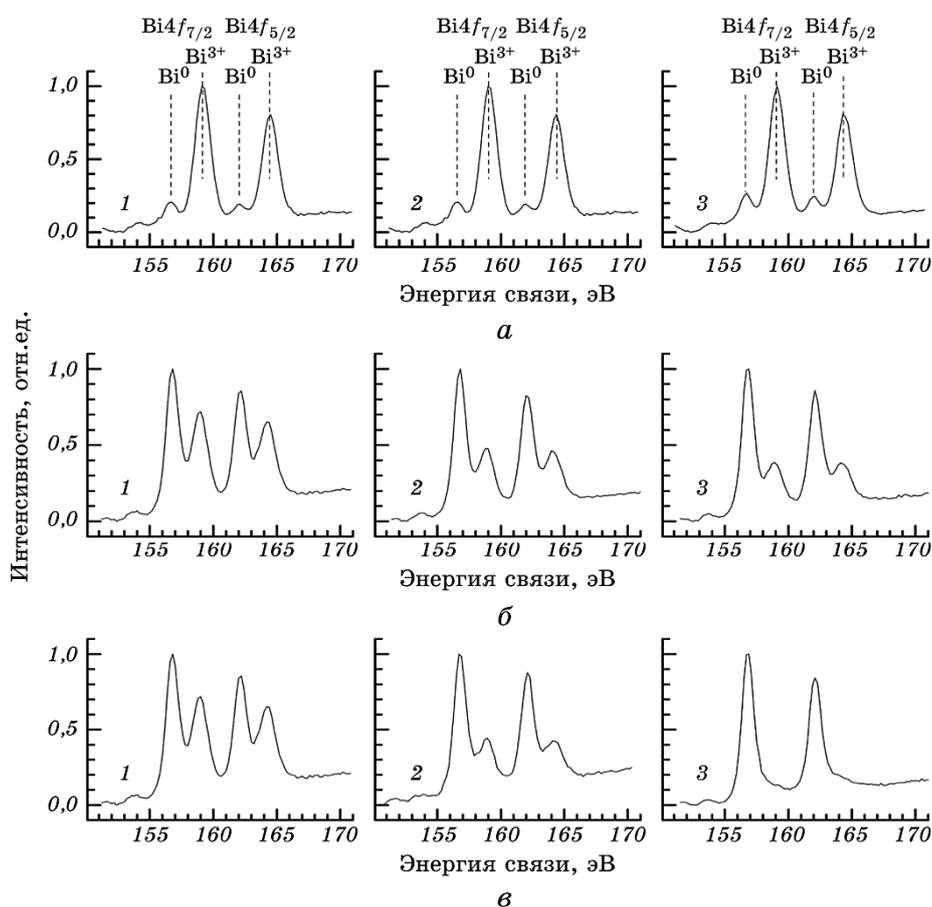


Рис. 2. Нормированные рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Bi}4f_{7/2,5/2}$ -оболочек от поверхности плёнок толщиной $d = 24$ нм (1), $d = 38$ нм (2), $d = 200$ нм (3): *a* — исходная поверхность, *б* — после распыления слоя $h = 20$ нм, *в* — после утонения плёнки до толщины $d \cong 5$ нм.

Fig. 2. Normalized X-ray photoelectron spectra of $\text{Bi}4f_{7/2,5/2}$ -shells from the surface of the films with the thickness $d = 24$ nm (1), $d = 38$ nm (2), $d = 200$ nm (3): *a*—original surface, *б*—after layer etching on $h = 20$ nm, *c*—after thinning the film to a thickness $d \cong 5$ nm.

зультаты некоторых измерений представлены на рис. 5 и в табл. 1.

Можно видеть, что в плёнках Bi без покрытия после длительного пребывания на воздухе σ значительно снижается и тем сильнее, чем тоньше плёнка. Так, в тонких плёнках с толщинами $d \sim 10$ нм длительное хранение на воздухе приводит к потере электрической проводимости, в плёнке с толщиной $d \cong 40$ нм σ снижается более чем в 7 раз, а в плёнке с толщиной $d = 200$ нм σ уменьшается в $\cong 1,5$ раза. В то же время, как видно из представленных на рис. 5 графиков $\sigma(T)$, $R_H(T)$ и $\Delta\rho/\rho(T)$, изменение R_H и $\Delta\rho/\rho$ не превышает погрешности измерения этих величин и длительная выдержка на воздухе не приводит к изменению характера температурных зависимостей кинетических коэффициентов: с ростом температуры R_H и $\Delta\rho/\rho$ падают, а σ растёт.

Естественно связать наблюдаемое снижение электропроводности тонких плёнок Bi без защитного покрытия с процессами окисления поверхности и межзёрненных границ (полученные плёнки Bi представляет собой мозаичные монокристаллы, состоящие из отдельных блоков [20, 21]) при взаимодействии Bi и атмосферного кислорода. Вклад окислённого слоя с более низкими значениями σ в проводимость увеличивается при уменьшении толщины плёнки.

Вклад зернограничного окисления, возможно, дополнительно возрастает в более тонких плёнках за счёт пористой структуры границ зёрен плёнок Bi, о которой сообщали авторы работы [21], наблюдавшие цепочки пор на межзёрненных границах вплоть до

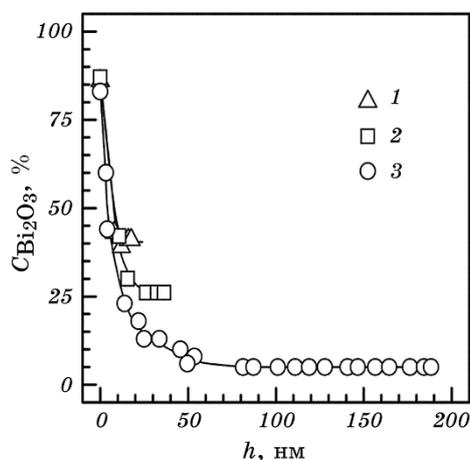


Рис. 3. Зависимости концентрации окисла Bi_2O_3 от глубины травления в плёнках Bi различной толщины d : 24 нм (1), 38 нм (2), 200 нм (3).

Fig. 3. Dependences of the Bi_2O_3 concentration on the etching depth h in Bi films of various thicknesses d : 24 nm (1), 38 nm (2), 200 nm (3).

$d \cong 80$ нм.

С другой стороны, в работе [21] было показано, что в плёнках Ві, полученных методом термического испарения в вакууме кристал-

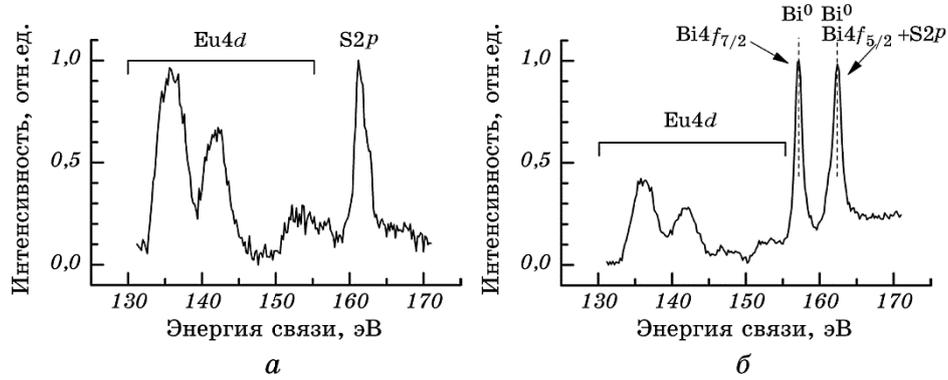


Рис. 4. Нормированные рентгеновские фотоэлектронные спектры $Eu4d$ -, $Bi4f_{7/2,5/2}$ -, $S2p$ -оболочек с поверхности плёнки толщиной $d = 120$ нм: исходная поверхность (а), после распыления слоя $h = 16$ нм (б).

Fig. 4. Normalized X-ray photoelectron spectra of $Eu4d$ -, $Bi4f_{7/2,5/2}$ -, $S2p$ -shells from the surface of the films with the thickness $d = 120$ nm: original surface (а), after etching of $h = 16$ nm (б).

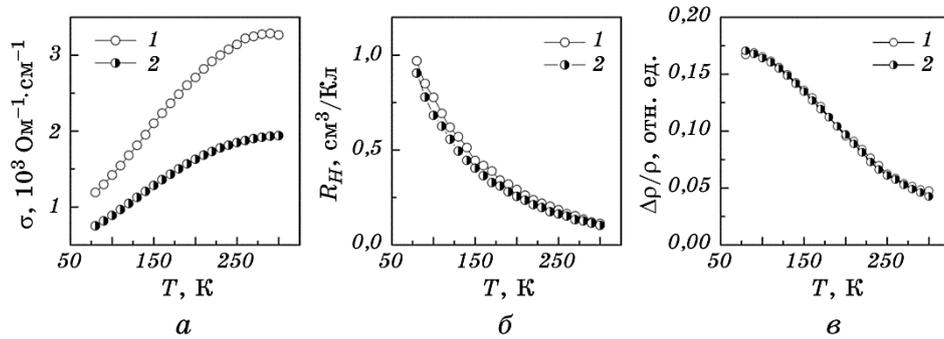


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности σ , коэффициента Холла R_H и магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$ плёнки висмута толщиной $d = 200$ нм без защитного покрытия: 1 — измерение на свежеприготовленной плёнке, извлечённой из вакуумной камеры на воздух, 2 — измерение на этой же плёнке, выдержанной на воздухе 9 лет.

Fig. 5. Temperature dependences of the electrical conductivity σ , Hall coefficient R_H and magnetoresistance $\Delta\rho/\rho$ of a bismuth film with thickness $d = 200$ nm without a protective covering: 1—measurement for a freshly prepared film extracted from a vacuum chamber into air, 2—measurement for the same film after air storage during 9 years.

ТАБЛИЦА 1. Электропроводность и коэффициент Холла свежеприготовленных плёнок Bi без защитного покрытия и после выдержки этих плёнок на воздухе при комнатной температуре в течение 9 лет.

TABLE 1. Electrical conductivity and Hall coefficient of both the freshly prepared Bi films without a protective covering and the same films after air storage during 9 years at room temperature.

Толщина d , нм	Свежеприготовленные			После выдержки на воздухе		
	σ , (Ом·см) ⁻¹	R_H , см ³ /Кл	$\Delta\rho/\rho$, отн. ед.	σ , (Ом·см) ⁻¹	R_H , см ³ /Кл	$\Delta\rho/\rho$, отн. ед.
Плёнки Bi без покрытия EuS						
11	1260	0,019	0,001	Нет проводимости		
24	2005	0,097	0,007	1230	0,091	0,004
38	1415	0,191	0,003	190	0,170	0,002
45	2180	0,113	0,013	460	0,095	0,011
200	3360	0,111	0,048	1950	0,107	0,041
Плёнки Bi с покрытием EuS						
10	1370	0,019	0,001	1420	0,017	0,001
24	1940	0,076	0,011	1960	0,082	0,013
90	2430	0,09	0,043	2630	0,09	0,047
120	2320	0,119	0,006	2040	0,114	0,006

лов Bi и конденсации на слюду при температуре подложки 380 К, т.е. по той же методике, которая используется в настоящей работе, размер зёрен при росте толщины плёнки от 10 до 100 нм увеличивается от 10–60 нм до 300–1500 нм. В результате этого в плёнке с $d \cong 10$ нм межкристаллитных границ на единицу площади на порядок больше, чем в плёнке с $d \cong 100$ нм. Поэтому закономерно, что зернограничное окисление в тонких плёнках должно привести к большему снижению σ , чем в толстой плёнке.

Возникает вопрос: почему в толстой плёнке ($d = 200$ нм) содержание оксида висмута, начиная с глубины травления $h \cong 30$ нм, сохраняет постоянное значение, а не обращается в нуль? Можно предположить, что наличие Bi_2O_3 по всей толщине плёнки связано именно с окислением по границам кристаллитов, которое, в отличие от поверхностного окисления, простирается на всю толщину плёнки.

Из зависимостей концентрации Bi_2O_3 от глубины h расплывённого слоя для плёнок различной толщины, представленных на рис. 3, видно, что концентрация Bi_2O_3 не увеличивается при приближении к подложке. Данный результат делает маловероятным предположение авторов работы [16] о том, что в процессе окисления плёнок Bi на границе плёнки и подложки формируется аморфный окисный

слой.

Измерение электрофизических и гальваномагнитных свойств тонких плёнок Bi с защитным покрытием показало, что характеристики плёнок даже самых малых толщин в процессе длительного пребывания на воздухе практически не претерпели изменения. Это согласуется с данными РФЭС, согласно которым в плёнках Bi с защитным покрытием даже после нахождения в воздушной атмосфере в течение 9 лет Bi находится только в металлическом состоянии, то есть процессы окисления практически не имеют места.

4. ВЫВОДЫ

Методами РФЭС с применением послойного травления и измерения кинетических свойств исследовано влияние атмосферного кислорода на состав и свойства свежеприготовленных плёнок Bi толщиной $d = 10\text{--}200$ нм с защитным покрытием EuS и без покрытия, а также после их пребывания на воздухе при комнатной температуре в течение 9 лет.

Установлено, что в плёнках Bi без защитного покрытия имеет место окисление с образованием оксида висмута, содержание которого уменьшается с увеличением глубины травления h . Значения коэффициента Холла R_H и магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$, как и их температурные зависимости, практически не изменяются, а электропроводность σ снижается тем значительнее, чем тоньше плёнка.

Показано, что в плёнках с покрытием окисление практически не имеет места — Bi присутствует только в металлическом состоянии, а σ , R_H и $\Delta\rho/\rho$ остаются практически неизменными.

Из полученных результатов следует, что при наличии защитного покрытия даже очень длительное пребывание на воздухе при комнатной температуре не приводит к изменению химического состава и кинетических свойств плёнок Bi.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity* (Berlin–Heidelberg, Germany: Springer: 2016).
2. D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Boca Raton–London–New York: CRC Press Taylor & Francis Group: 2006).
3. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических плёнок. Размерные и структурные эффекты* (Москва: Атомиздат: 1979).
4. S. A. Gangal and R. N. Karekar, *Pramana—Journal of Physics*, **17**, No. 6: 453 (1981).
5. R. Atkinson and E. Curran, *Thin Solid Films*, **128**, Iss. 3–4: 333 (1985).
6. J. L. Cohn and C. Uher, *J. Appl. Phys.*, **65**: 2045 (1989).
7. D. H. Kim, S. H. Lee, J. K. Kim, and G. H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **252**: 3525

- (2006).
8. В. М. Грабов, Е. В. Демидов, В. А. Комаров, М. М. Климантов, *ФТТ*, **51**, № 4: 800 (2009).
 9. N. Marcano, S. Sangiao, M. Plaza, L. Pérez, A. Fernández Pacheco, R. Córdoba, M. C. Sánchez, L. Morellón, M. R. Ibarra, and J. M. De Teresa, *Appl. Phys. Lett.*, **96**: 082110 (2010).
 10. T. Romann, E. Anderson, S. Kallip, H. Mändar, L. Matisen, and E. Lust, *Thin Solid Films*, **518**, Iss. 14: 3690 (2010).
 11. Д. С. Орлова, Е. И. Рогачева, А. Ю. Сипатов, С. Н. Григоров, М. В. Добротворская, П. В. Матейченко, *Нові технології. Науковий вісник КУВЕИТУ*, **28**, № 2: 89 (2010).
 12. K. J. Stevens, B. Ingham, M. F. Toney, S. A. Brown, J. Partridge, A. Ayesh, and F. Natali, *Acta Cryst. B*, **63**, No. 4: 569 (2007).
 13. Y. W. Park, H. J. Jung, and S. G. Yoon, *Sens. Actuators. B*, **156**: 709 (2011).
 14. А. А. Завьялова, Р. М. Имамов, *Кристаллография*, **16**: 369 (1969).
 15. S. K. Sharma and S. L. Pandey, *Thin Solid Films*, **62**, Iss. 2: 209 (1979).
 16. L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, and C. Harnagea, *Surf. Sci.*, **507**: 480 (2002).
 17. R. B. Patil, J. B. Yadav, R. K. Puri, and V. Puri, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, Iss. 4: 665 (2007).
 18. S. Condurache-Bota, N. Tigau, A. P. Rambu, G. G. Rusu, and G. I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, **257**: 10545 (2011).
 19. S. Cho, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson, J. R. Meyer, and C. A. Hoffman, *Solid State Commun.*, **102**, No. 9: 673 (1997).
 20. E. I. Rogacheva, S. N. Grigorov, O. N. Nashchekina, S. G. Lyubchenko, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, No. 15: 2628 (2003).
 21. Е. И. Рогачева, С. Н. Григоров, И. М. Кривулькин, А. Ю. Сипатов, В. В. Волобуев, А. Г. Федоров, И. И. Чернова, *Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике» (23–27 апреля, 2001)* (Харьков: НИЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст»: 2001), с. 6.
 22. E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, and M. S. Dresselhaus, *Thin Solid Films*, **516**, No. 10: 3411 (2008).
 23. E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, and A. A. Drozdova, *Microelectronics Journal*, **40**: 821 (2009).
 24. E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, O. N. Nashchekina, A. V. Meriuts, and M. S. Dresselhaus, *Microelectronics Journal*, **40**, No. 4: 728 (2009).
 25. А. В. Виноградов, И. В. Кожевников, *Труды ФИАН*, **196**: 62 (1989).
 26. I. V. Kozhevnikov and A. V. Vinogradov, *Journal of Russian Laser Research*, **16**, Iss. 4: 343 (1995).

REFERENCES

1. H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity* (Berlin–Heidelberg, Germany: Springer: 2016).
2. D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Boca Raton–London–New York: CRC Press Taylor & Francis Group: 2006).
3. Yu. F. Komnik, *Fizika Metallicheskih Plenok. Razmernye i Strukturnye Effekty* [Physics of Metallic Films. Dimensional and Structural Effects] (Moscow: Atomizdat: 1979) (in Russian).

4. S. A. Gangal and R. N. Karekar, *Pramana—Journal of Physics*, **17**, No. 6: 453 (1981).
5. R. Atkinson and E. Curran, *Thin Solid Films*, **128**, Iss. 3–4: 333 (1985).
6. J. L. Cohn and C. Uher, *J. Appl. Phys.*, **65**: 2045 (1989).
7. D. H. Kim, S. H. Lee, J. K. Kim, and G. H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **252**: 3525 (2006).
8. V. M. Grabov, E. V. Demidov, V. A. Komarov, and M. M. Klimantov, *Fizika Tverdogo Tela*, **51**, No. 4: 800 (2009) (in Russian).
9. N. Marcano, S. Sangiao, M. Plaza, L. Pérez, A. Fernández Pacheco, R. Córdoba, M. C. Sánchez, L. Morellón, M. R. Ibarra, and J. M. De Teresa, *Appl. Phys. Lett.*, **96**: 082110 (2010).
10. T. Romann, E. Anderson, S. Kallip, H. Mändar, L. Matisen, and E. Lust, *Thin Solid Films*, **518**, Iss. 14: 3690 (2010).
11. D. S. Orlova, E. I. Rogacheva, A. Yu. Sipatov, S. N. Grigorov, M. V. Dobrotvorskaya, and P. V. Mateychenko, *Novi Tekhnologiyi. Naukovyy Visnyk KUEITU*, **28**, No. 2: 89 (2010) (in Russian).
12. K. J. Stevens, B. Ingham, M. F. Toney, S. A. Brown, J. Partridge, A. Ayesh, and F. Natali, *Acta Cryst. B*, **63**, No. 4: 569 (2007).
13. Y. W. Park, H. J. Jung, and S. G. Yoon, *Sens. Actuators. B*, **156**: 709 (2011).
14. A. A. Zav'yalova and R. M. Imamov, *Kristallografiya*, **16**: 369 (1969) (in Russian).
15. S. K. Sharma and S. L. Pandey, *Thin Solid Films*, **62**, Iss. 2: 209 (1979).
16. L. Leontie, M. Caraman, M. Alexe, and C. Harnagea, *Surf. Sci.*, **507**: 480 (2002).
17. R. B. Patil, J. B. Yadav, R. K. Puri, and V. Puri, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, Iss. 4: 665 (2007).
18. S. Condurache-Bota, N. Tigau, A. P. Rambu, G. G. Rusu, and G. I. Rusu, *Appl. Surf. Sci.*, **257**: 10545 (2011).
19. S. Cho, A. DiVenere, G. K. Wong, J. B. Ketterson, J. R. Meyer, and C. A. Hoffman, *Solid State Commun.*, **102**, No. 9: 673 (1997).
20. E. I. Rogacheva, S. N. Grigorov, O. N. Nashchekina, S. G. Lyubchenko, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, No. 15: 2628 (2003).
21. E. I. Rogacheva, S. N. Grigorov, I. M. Krivulkin, A. Yu. Sipatov, V. V. Volobuev, A. G. Fedorov, and I. I. Chernova, *Proc. of 12th Int. Symp. on Thin Films in Electronics (Apr. 23–27, 2001)* (Kharkiv: NSC KhIPT, IPC 'Contrast' Publ.: 2001), p. 6 (in Russian).
22. E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, and M. S. Dresselhaus, *Thin Solid Films*, **516**, No. 10: 3411 (2008).
23. E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, and A. A. Drozdova, *Microelectronics Journal*, **40**: 821 (2009).
24. E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, O. N. Nashchekina, A. V. Meriuts, and M. S. Dresselhaus, *Microelectronics Journal*, **40**, No. 4: 728 (2009).
25. I. V. Kozhevnikov and A. V. Vinogradov, *Trudy Fizicheskogo Instituta im. P. N. Lebedeva*, **196**: 62 (1989) (in Russian).
26. I. V. Kozhevnikov and A. V. Vinogradov, *Journal of Russian Laser Research*, **16**, Iss. 4: 343 (1995).